

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**PASTE-LIKE PHOTOPOLYMERIZABLE DENTAL RESTORATIVE COMPOSITIONS****Patent number:** DE2751057**Also published as:****Publication date:** 1978-05-24

JP5306239

**Inventor:** SINGAL RAJENDAR KUMAR (US); FREEMAN FRANK (US); MADHAVAN NARAYANAN (US)

GB159174

**Applicant:** SYBRON CORP

FR237046

**Classification:**

CH634746

- **International:** A61K5/06

SE433037

- **european:** A61K6/083[more >>](#)**Application number:** DE19772751057 19771115**Priority number(s):** US19760742023 19761115

Abstract not available for DE2751057

Abstract of correspondent: **GB1591741**

A photopolymerisable mixture is described which cures under the influence of electromagnetic waves, in particular a result of irradiation with light. It contains a monomer resin, at least one monomer acting as a diluent, an initiator and an accelerator. The mixture can be employed, in particular, for restoring teeth, specifically, for example, as a one phase mixture for preparing coatings in dental medicine or as a mixture, consisting of a single paste, which can be used for preparing tooth fillings, where, in the latter case, the mixture can optionally contain further fillers. The mixtures can be stored for long periods and can be used immediately without the addition of any supplements. As soon as they have been applied to the desired position, they can be cured by the influence of light.

50

Int. Cl. 2:

A 61 K 5/06

53 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 27 51 057 A 1

51

# Offenlegungsschrift 27 51 057

52

Aktenzeichen: P 27 51 057.2

53

Anmeldetag: 15. 11. 77

54

Offenlegungstag: 24. 5. 78

55

Unionspriorität:

56 57 58

15. 11. 76 V.St.v.Amerika 742023

59

Bezeichnung: Photopolymerisierbare Dental-Wiederherstellungsmasse

60

Anmelder: Sybron Corp., Rochester, N.Y. (V.St.A.)

61

Vertreter: Endlich, F., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 8034 Unterpfaffenhofen

62

Erfinder: Madhavan, Narayanan, Dearborn Heights;  
Freeman, Frank, Farmington; Singal, Rajendar Kumar, Romulus;  
Mich. (V.St.A.)

DE 27 51 057 A 1

2751057

DIPL.-PHYS. F. ENDLICH  
PATENTANWALT

D - 8034 UNTERRAFFENHOFEN 15. NOV. 1977  
POSTFACH

TELEFON INÜNCHEID 84 38 38  
PHONE

DIPL.-PHYS. F. ENDLICH, D - 8034 UNTERRAFFENHOFEN, POSTF.

TELEGRAMMADRESSE: PATENDLICH MÜNCHEN  
CABLE ADDRESS:

TELEX: 521790

Sybron Corporation  
Meine Akte: S-4330

Patentansprüche

1. Photopolymerisierbare Dental-Wiederherstellungsmasse, dadurch gekennzeichnet, daß sie

- a) ein Monomerharz
- b) ein Verdünnungsmonomeres
- c) einen Initiator
- d) einen Beschleuniger und
- e) Füllstoffe

enthält.

2. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomerharz Bis-GMA ist.

3. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdünnungsmonomere ein monodi- oder trifunktionelles Acrylat oder Methacrylat ist.

4. Masse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdünnungsmittel 1,6-Hexandi-acrylat ist.

5. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdünnungsmittel ein  $\alpha$ -Diketon oder ein Derivat davon ist.

6. Masse nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das  $\alpha$ -Diketon Benzil ist.

809821/0840

7. Masse nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Beschleuniger ein Amin ist.
8. Masse nach Anspruch 7, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Beschleuniger ein tertiäres Amin ist.
9. Masse nach Anspruch 8, dadurch **gekennzeichnet**, daß das tertiäre Amin Trihexylamin ist.
10. Masse nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Füllstoff für Röntgenstrahlen undurchlässig ist.
11. Masse nach Anspruch 10, dadurch **gekennzeichnet**, daß der für Röntgenstrahlen undurchlässige Füllstoff Bariumaluminumsilicat ist.
12. Masse nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Füllstoff Lithiumaluminumsilicat ist.
13. Masse nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Füllstoff ein Gemisch aus Bariumaluminumsilicat und Lithiumaluminumsilicat ist.
14. Masse nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß sie die einzelnen Komponenten in folgenden, als Gewichtsteile ausgedrückten Mengen enthält:

|                      |             |
|----------------------|-------------|
| Monomerharz          | 10 bis 25   |
| Verdünnungsmonomeres | 2 bis 5     |
| Initiator            | 0,001 bis 1 |

|                        |            |
|------------------------|------------|
| Beschleuniger          | 0,01 bis 2 |
| Bariumaluminumsilicat  | 0 bis 85   |
| Lithiumaluminumsilicat | 0 bis 85.  |

15. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die einzelnen Komponenten in folgenden, als Gewichtsteile ausgedrückten Mengen enthält:

|  |        |
|--|--------|
| Bis-GMA-Harz (200 ppm MEHQ)            | 18     |
| 1,6-Hexandioxydiacrylat (100 ppm MEHQ) | 28     |
| Benzil                                 | 0,08   |
| Trihexylamin                           | 0,2    |
| Bariumaluminumsilicat                  | 23     |
| Lithiumaluminumsilicat                 | 55,82. |

16. Initiator-Beschleuniger-Kombinationsmasse zur Photopolymerisation von Monomerharzen, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein  $\alpha$ -Diketon oder ihr Derivat und ein Amin enthält.

17. Masse nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das  $\alpha$ -Diketon Benzil ist.

18. Masse nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin ein tertiäres Amin ist.

19. Masse nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das tertiäre Amin Trihexylamin ist.

20. Einphasige Dental-Überzugsmasse, dadurch gekennzeichnet, daß sie

a) ein Monomerharz

- b) ein Verdünnungsmonomeres
- c) einen Initiator und
- d) einen Beschleuniger

enthält.

21. Überzugsmasse nach Anspruch 20, dadurch **gekennzeichnet**, daß das Monomerharz Bis-GMA ist.

22. Überzugsmasse nach Anspruch 20, dadurch **gekennzeichnet**, daß das Verdünnungsmonomere Methylmethacrylat ist.

23. Überzugsmasse nach Anspruch 20, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Initiator ein  $\alpha$ -Diketon oder ein Derivat davon ist.

24. Überzugsmasse nach Anspruch 23, dadurch **gekennzeichnet**, daß das  $\alpha$ -Diketon Benzil ist.

25. Überzugsmasse nach Anspruch 20, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Beschleuniger ein tertiäres Amin ist.

26. Überzugsmasse nach Anspruch 25, dadurch **gekennzeichnet**, daß das tertiäre Amin Trihexylamin ist.

27. Überzugsmasse nach Anspruch 20, dadurch **gekennzeichnet**, daß sie die Komponenten im folgenden Gewichtsbereich enthält:

|                      |                 |
|----------------------|-----------------|
| Monomerharz          | 70 bis 80 Teile |
| Verdünnungsmonomeres | 20 bis 30 Teile |

|               |                  |
|---------------|------------------|
| Initiator     | 0,01 bis 1 Teil  |
| Beschleuniger | 0,01 bis 1 Teil. |

28. Überzugsmasse nach Anspruch 20, dadurch ~~gekennzeichnet~~, daß sie folgende Bestandteile enthält:

|                   |           |
|-------------------|-----------|
| Bis-GMA-Harz      | 75 Teile  |
| Methylmethacrylat | 25 Teile  |
| Benzil            | 0,5 Teil  |
| Trihexylamin      | 0,5 Teil. |

29. Verfahren zum Füllen von Zahnhohlräumen, dadurch ~~gekennzeichnet~~, daß man den Hohlraum mit der Masse nach Anspruch 1 füllt und diese durch Aussetzen an eine Quelle aktinischer Strahlung polymerisiert.

30. Verfahren zum Beschichten von Zähnen, dadurch ~~gekennzeichnet~~, daß man die Zähne mit der Masse nach Anspruch 20 beschichtet und diese durch Aussetzen an eine Quelle aktinischer Strahlung polymerisiert.

31. Photohärtbare Einpasten-Dental-Füllmaterialien, dadurch ~~gekennzeichnet~~, daß sie durch Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 3600 bis 4500 Å polymerisiert worden sind.

32. Photohärtbare Einphasen-Beschichtungsmasse, dadurch ~~gekennzeichnet~~, daß sie durch die Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 3600 bis 4500 Å polymerisiert worden ist.

2751057  
D-8034 UNTERPFAFFENHOFEN 15. Nov. 1977

DIPL.-PHYS. F. ENDLICH  
PATENTANWALT

6

D-8034 UNTERPFAFFENHOFEN  
POSTFACH

TELEFON INMÜNCHEN 84 36 98  
PHONE

TELEGRAMMADRESSE: PATENDLICH MÜNCHEN  
CABLE ADDRESS:

TELEX: 52 1730

S-4330

DIPL.-PHYS. F. ENDLICH, D-8034 UNTERPFAFFENHOFEN, POSTFACH

Sybron Corporation  
Rochester, N.Y., USA

Photopolymerisierbare Dental-Wiederherstellungsmasse

Die Erfindung betrifft photopolymerisierbare Massen und insbesondere solche, die in der Zahnmedizin verwendet werden.

Photopolymerisierbare Massen, die in der Zahnmedizin verwendet werden, enthalten im allgemeine wärmehärtende Acrylester von Bisphenolverbindungen, ein acrylisches Monomeres als Verdünnungsmittel und eine Kombination aus einem Photopolymerisationsinitiator und einem -beschleuniger. Zusammensetzungen dieser Natur sind als Regel zweiteilige Systeme. In der US-PS 3 709 866 ist ein derartiges System beschrieben, bei dem eine Komponente, die den Initiator enthält, vom Rest der Masse getrennt gehalten wird. Die zwei Komponenten werden vom Zahnarzt in einem definierten Verhältnis gerade vor dem Gebrauch vermischt. Dieses Vorgehen ist erforderlich, um für solche Dental-Materialien eine bestimmte Lagerungszeit aufrechtzuerhalten. Eine Homogenität in einem solchen Gemisch ist fast unmöglich, wenn ein Tropfen des

809821/0840

Initiators mit einem fast feststoffartigen zusammengesetzten Material vermischt wird. Wenn kein homogenes Gemisch erhalten wird, dann kann dies zu Unregelmäßigkeiten innerhalb des wiederhergestellten Teils führen. Gemäß der US-PS 3 759 807 wird eine Kombination aus einer organischen Carbonylverbindung und einem Amin, insbesondere eine Kombination aus Benzophenon und einem tertiären Amin, als Initiator bzw. Beschleuniger verwendet. Obgleich diese Massen photopolymerisierbar sind, können sie jedoch aufgrund ihrer langsamen Härtung nicht als Füllmaterialien für Zahnhohlräume verwendet werden. Zusammengesetzte Dental-Systeme, die ein Derivat des Diglycidyläthers von Bisphenol A, ein acrylisches Bindemittel und einen Füllstoff enthalten, wurden schon gemäß der US-PS 3 539 533 mit Benzoylperoxid oder einem anderen geeigneten Katalysator vernetzt. Es wurde jedoch festgestellt, daß sie eine Druckbeständigkeit von nur  $1830 \text{ kg/cm}^2$  haben (vgl. Spalte 5, Zeile 64). Die derzeit verfügbaren zusammengesetzten Dental-Materialien sind weiterhin Systeme aus zwei Phasen, d.h. Paste-Paste, Paste-Flüssigkeit, Flüssigkeit-Flüssigkeit oder Pulver-Flüssigkeit. Die zwei Phasen werden entsprechend bestimmter Verhältnismengen zusammengebracht und vermischt. Die Eigenschaften des Endprodukts hängen davon ab, wie gut und wie schnell das Vermischen durchgeführt wird. Beim Vermischen der zwei Phasen wird in die Verbindungen Luft eingearbeitet, welche als Polymerisationsinhibitor wirkt. Sie bildet mechanische Gußnarben in dem Wiederherstellungsmaterial. Weiterhin ist das Material nur langsam härtend. Weiterhin kann die Ungleichförmigkeit des Vermischens die Qualität der Füllungen erniedrigen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, eine gleichförmige einpastige Dental-Füllmasse mit langer Lagerungszeit zur Ver-

- 3 -

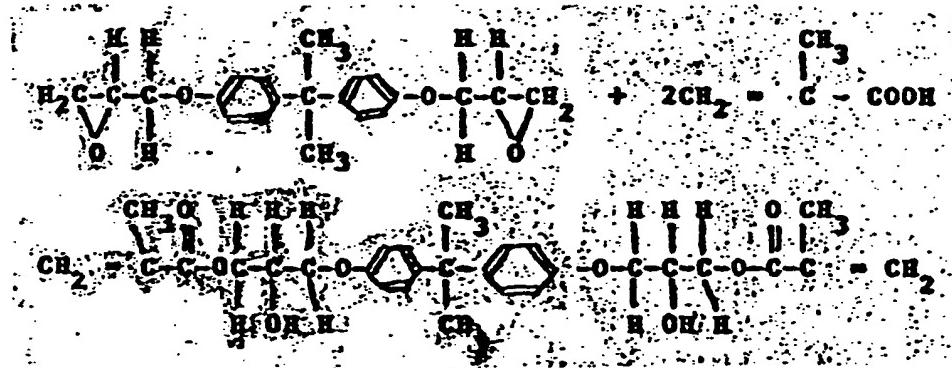
fügung zu stellen, die vor dem Gebrauch vom Zahnarzt nicht mit der Hand vermischt oder aktiviert zu werden braucht. Das angestrebte Dental-Wiederherstellungsmaterial soll eine hohe Druckfestigkeit haben. Weiterhin soll durch die Erfindung eine neue Initiator- und Beschleunigerzusammensetzung für die Photopolymerisation der Acrylester zur Verfügung gestellt werden. Weiterhin soll durch die Erfindung eine Dental-Verbindung mit schneller Härzung zur Verfügung gestellt werden. Weiterhin soll durch die Erfindung ein System mit größerer Härzungstiefe, insbesondere in hochgefüllten und pigmentierten zusammengesetzten Dental-Massen, zur Verfügung gestellt werden. Weiterhin soll durch die Erfindung ein röntgenundurchlässiges Dental-Material zur Verfügung gestellt werden, das durch die Anwendung von aktinischer Strahlung gehärtet werden kann.

Weiterhin soll durch die Erfindung eine Einkomponenten-Dental-Masse zur Verwendung als Loch- und Rißbindungsmittel, Bindungsmittel, Hohlraumauskleidungsmittel und Wiederherstellungsglasur zur Verfügung gestellt werden.

Durch die Erfindung wird nun eine Masse zur Verfügung gestellt, welche ein Derivat des Diglycidyläthers von Bisphenol A, ein acrylisches Verdünnungsmittel, einen Füllstoff oder eine Kombination von Füllstoffen und eine Kombination aus einem Initiator-Beschleuniger, enthaltend ein  $\alpha$ -Diketon und ein tertiäres Amin, enthält.

Photopolymerisierbare Massen sind in den letzten Jahren in steigendem Maße als Wiederherstellungsmaterialien zum Füllen von Zahnhohlräumen verwendet worden. Solche Verbindungen enthalten typischerweise ein Monomerharz, welches ungesättigte Stellen enthält, die eine Polymerisation ein-

gehen können, ein Verdünnungsmonomeres, um die Viskosität des Harzes zu kontrollieren, einen Füllstoff oder eine Kombination von Füllstoffen, einen Initiator, der beim Aussetzen an aktinische Strahlung freie Radikale liefert, die sich sodann mit der Doppelbindung des Monomeren umsetzen, um die Polymerisation zu initiieren, und einen Beschleuniger, der die Geschwindigkeit der Photoreaktion der Masse erhöht. Das Harz, das zur Herstellung dieser einzigen Paste verwendet wird, kann sich von der Reaktion von Diglycidyläther von Bisphenol A mit Methacrylsäure oder Acrylsäure herleiten:



Dieses Glycidymethacrylatderivat von Bisphenol A ist als Bisphenol-A-bis-(3-methacrylat-2-hydroxypropyl)-äther bekannt. Das Harz dient als Bindemittel für die photopolymerisierbare Dental-Masse. Es wird nachstehend als Bis-GMA bezeichnet. Es können auch Modifikationen dieses Harzes verwendet werden.

Das verwendete Verdünnungsmonomere kann aus der Gruppe Alkylmethacrylate, Alkylendimethacrylate, Trimethacrylate, Alkylacrylate, Alkylendiacylate und Triacrylate ausgewählt werden. Einige geeignete Monomeren sind z.B. die folgenden:

Methylmethacrylat  
Äthylmethacrylat  
Butylmethacrylat  
n-Propylmethacrylat  
Isopropylmethacrylat  
1,3-Butylendimethacrylat  
Äthylenglykolmonomethacrylat  
Äthylenglykoldimethacrylat  
Triäthylenglykoldimethacrylat  
1,6-Hexanglykoldiacrylat  
Tetraäthylenglykoldiacrylat  
Tetramethylenglykoldimethacrylat etc.

Es können eines oder mehrere dieser Monomeren verwendet werden. Die Verdünnungsmonomeren copolymerisieren sich mit dem Bis-GMA-Harz beim Aussetzen an aktinisches Licht in Gegenwart eines Photoinitiators und eines Beschleunigers. Der Beschleuniger erhöht die Geschwindigkeit der Reaktion.

Eine andere Komponente, die in der Masse vorhanden ist, ist ein Polymerisationsinhibitor, der die frühzeitige Polymerisation des Bis-GMA-Harzes und des Verdünnungsmonomeren verhindert. Er ist nur in geringen Mengen vorhanden. Geeignete Polymerisationsinhibitoren sind Hydrochinon (HQ), Methyläther von Hydrochinon (MEHQ), butyliertes Hydroxytoluol (BHT) und Triphenylstyrol.

Photoinitiatoren sind im allgemeinen photoempfindliche Carbonylverbindungen. Die erfindungsgemäß verwendeten Initiatoren sind  $\alpha$ -Diketone und ihre Derivate mit der folgenden allgemeinen Formel:



worin R und R', die gleich oder verschieden sein können, aliphatische oder aromatische Gruppen bedeuten und ihre Derivate. Beispiele für solche Verbindungen sind:

|   |                      |
|---|----------------------|
| $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$  | Biacetyl             |
| $\text{CH}_3\text{COCOCH}_2\text{CH}_3$                               | 2,3-Pentandion       |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_5$                        | Benzil               |
| $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ | 4,4'-Dimethoxybenzil |
| $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_5)_2\text{O}$            | 4,4'-Oxydibenzil     |

Diese Photoinitiatoren haben eine leicht gelbe Farbe. Da sie in kleinen Mengen vorhanden sind, ist das polymerisierte Endprodukt fast farblos.

Photobeschleuniger sind chemische Verbindungen, die in Gegenwart von Initiatoren die Photoreaktion beschleunigen. Die Beschleuniger tragen dazu bei, daß die Polymerisation eine Wiederherstellung durchdringt, die in eine Zubereitung einer tiefen Höhlung eingebracht worden ist. Die Beschleuniger sind Amine (primäre, sekundäre und tertiäre) und Diamine. Einige Beispiele sind Dimethylparatolidin, N,N'-Dimethylbenzylamin, N-Methyldibutylamin, Triäthylamin, Trihexylamin etc. Beispiele für geeignete Diamine sind N,N,N',N'-Tetraäthyläthylendiamin und N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-hexandiamin.

In Abwesenheit der vorgenannten Photoinitiatoren induzieren diese Amine die Photopolymerisation nicht. Obgleich alle Amine in Kombination mit den vorstehend genannten Photoinitiatoren bis zu einem gewissen Ausmaß beschleunigen, hat sich herausgestellt, daß die tertiären Amine (z.B. Triäthylamin, Trihexylamin etc.) die besten sind, um eine Polymerisation tief in die zusammengesetzte Masse hinein

- 1 -

12

zu bewirken. Amine mit aromatischen Gruppen sind nicht zweckmäßig, da sie nach verlängertem Belichten eine geringfügige Färbung ergeben.

Wenn Benzophenon und Aminkombinationen, die bekannt sind, im Bis-CMA-System verwendet werden, dann bewirken sie entweder die Polymerisation nicht oder sie härten nur langsam. Es wurde festgestellt, daß die einzigartige Kombination eines  $\alpha$ -Diketons als Photoinitiators mit einem Amin als Polymerisationsbeschleuniger und die Verwendung von aktinischer Strahlung als Aktivator eine Füllung mit hoher Druckfestigkeit ergibt.

Die photopolymerisierbare Dental-Wiederherstellungsmasse kann bis zu 85% feuerfesten Füllstoff enthalten. Mindestens 25% des Füllstoffs bestehen aus Bariumaluminumsilicat, obgleich auch 100% verwendet werden können. Die Anwesenheit dieses Füllstoffs verleiht dem wiederhergestellten Material die Eigenschaft einer genügenden Strahlungsdurchlässigkeit, um einen Kontrast mit dem Knochengewebe zu bilden, vorausgesetzt, daß ein Minimalgehalt von 6,5% Barium-oxid in dem Produkt enthalten ist. Der andere Füllstoff könnte Lithiumaluminumsilicat sein. Die Teilchengrößenverteilung dieser Füllstoffe variiert von weniger als 5 bis ungefähr 40  $\mu\text{m}$ . Diese Füllstoffe müssen silanisiert sein, um die Bindung zwischen dem anorganischen Füllstoff und dem organischen Matrixmaterial zu erhöhen. Die Silanbindungs-mittel haben die allgemeine Formel  $\text{RSiX}_3$ ,  $\text{R}_2\text{SiX}_2$  und  $\text{R}_3\text{SiX}$ , worin X für Halogen, Alkoxy oder Hydroxy steht und R für Vinyl, Methacrylat, Allyl, Methallyl, Itaconat, Maleat, Acrylat, Itaconat, Maleat-acrylat-aconitrat, Fumarat, Alkyl, Aryl, Alkenylcrontonat, Cinnamat und Citraconat, Sorbat oder Glycidyl steht. Wenn die Silanisierung vollständig

2751057

- 8 -  
13

ist, dann ist ein monomolekularer Überzug des Bindemittels auf der Füllstoffoberfläche vorhanden, der die Adhäsion zwischen dem Füllstoff und der Harzmatrix verbessert. Es könnten auch viele andere geeignete Füllstoffe, wie Quarz und Aluminiumoxid, ebenfalls verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Dental-Wiederherstellungsmaterial wird polymerisiert, indem es einem Aktivator, einer Energiequelle, die eine Photoreaktion aktiviert, ausgesetzt wird. Die Quelle dieser aktinischen Strahlung gemäß der Erfindung ist eine Ultraviolett-Diagnoselampe, hergestellt von Blank Light Eastern, Westbury, Long Island, New York, die als Spectroline B-100 bezeichnet wird. Die Spectroline-Lampe B-100 ist eine Hochdruck-Quecksilberdampflampe mit 100 W mit einer Strahlwellenlängenkapazität von 3200 bis 4200 Å-Einheiten. Die in dieser Lampe verwendete Glühbirne wird durch ein Gebläse gekühlt. Eine durchschnittliche Menge des Materials zum Einfüllen, d.h. 0,2 bis 0,3 g des Materials, polymerisierte vollständig durch 20- bis 30-sekündiges Bestrahen mit der obigen Lampe, als das Material etwa 10 cm von der Lampe weggehalten wurde. Bei diesen Bedingungen polymerisierte das Material bis zu einer Tiefe von etwa 2 mm.

Es wurden Beispiele mit verschiedenen Bestandteilen im folgenden Bereich durchgeführt:

|   | <u>Gewichtsteile</u> |
|---|----------------------|
| Harz (mit Einschluß des Inhibitors)                 | 10 bis 25            |
| Verdünnungsmonomeres (mit Einschluß des Inhibitors) | 2 bis 5              |
| α-Diketon oder sein Derivat                         | 0,001 bis 1          |
| Amin  | 0,01 bis 2           |
| Füllstoff   | 70 bis 85            |

809821/0840

Das Mischmaterial wird wie folgt hergestellt:

Das Harz wird mit dem Verdünnungsmonomeren, dem Photoinitiator und dem Beschleuniger vermischt. Die Bestandteile werden gut in einem Glasgefäß mittels eines Teflon-Stabes vermischt. Wenn das Gemisch ziemlich gleichförmig ist, dann wird Bariumaluminumsilicat zugesetzt und damit gut vermischt. Schließlich wird der Rest des Füllstoffs in drei oder vier Zugaben zugesetzt und damit gut vermischt. Das Gemisch wird eine Woche lang vor dem Test stehen gelassen. Die gut gemischte schwere Paste wird in eine gespaltene zylindrische Polytetrafluoräthylenform mit einer Höhe von 12,5 mm und einem Durchmesser von 6 mm gegeben, die an beiden Enden offen ist. Die Oberseite und der Boden werden mit Mylar-Streifen bedeckt und gepreßt, um eine glatte Oberfläche zu erhalten. Die mit Mylar bedeckten Enden werden 15 sec dem Licht der Spectroline-B-100-Lampe von einem Abstand von ca. 10 cm ausgesetzt. Die Spaltform wird sodann geöffnet und jede Seite der Probe wird 15 sec lang einer aktinischen Strahlung ausgesetzt. Die Gesamtbelichtungszeit beträgt 1 min. Nach 10-minütiger Alterung wird das polymerisierte Mischprodukt getestet. Es hat eine Festigkeit von etwa 1898 bis 2320 kg/cm<sup>2</sup>. Die Festigkeit steigt auf 2812 kg/cm<sup>2</sup> an, wenn die gehärtete Probe zwei Wochen lang gealtert wird. Nach dem verlängerten Altern erreicht die Festigkeit Werte bis zu 3163 kg/cm<sup>2</sup>.

Beispiel 1

|  | Gew.-% |
|--|--------|
| Bis-GMA-Harz (mit Einschluß von 200 ppm MEHQ)      | 18     |
| Methylmethacrylat (mit Einschluß von 100 ppm MEHQ) | 3      |

- 16 -

2751057

15

|                        |      |
|------------------------|------|
| 4,4'-Oxydibenzil       | 0,2  |
| Trihexylamin           | 0,2  |
| Bariumaluminumsilicat  | 23   |
| Lithiumaluminumsilicat | 55,6 |

Dieses zusammengesetzte Produkt wurde nach der vorstehend beschriebenen Methode hergestellt. Nach Belichten mit der Spectroline-B-100-Lampe wurde die Festigkeit des polymerisierten Materials bestimmt. Nach einem halbminütigen Belichten erreichte das Material eine Festigkeit von 1757 kg/cm<sup>2</sup>. Nach 1-minütigem Belichten betrug die Festigkeit 2109 kg/cm<sup>2</sup> und nach 5-minütigem Belichten 2580 kg/cm<sup>2</sup>.

Beispiel 2

|   | Gew.-% |
|---|--------|
| Bis-GMA-Harz (mit Einschluß von 200 ppm MEHQ) | 18     |
| 1,3-Butylendimethacrylat (50 ppm MEHQ)        | 3      |
| 4,4'-Dimethoxybenzil                          | 0,08   |
| N-Methyldibutylamin                           | 0,2    |
| Bariumaluminumsilicat                         | 23     |
| Lithiumaluminumsilicat                        | 55,72  |

Die Festigkeit dieses gemischten Produkts wurde, wie vorstehend beschrieben, gemessen. Nach dem einminütigen Belichten mit der Spectroline-B-100-Lampe wurde festgestellt, daß die Festigkeit 2109 kg/cm<sup>2</sup> betrug.

Beispiel 3

|   | Gew.-% |
|---|--------|
| Bis-GMA-Harz (mit Einschluß von 200 ppm MEHQ) | 18     |

2751057

- 11 -  
16

|  |       |
|--|-------|
| Triäthylenglycoldimethacrylat (mit Einschluß von 100 ppm MEHQ) | 3     |
| Benzil   | 0,08  |
| N-Methyldibutylamin  | 0,2   |
| Bariumaluminumsilicat  | 23    |
| Lithiumaluminumsilicat   | 55,72 |

Die Festigkeit des polymerisierten Materials nach Belichten mit der Spectroline-B-100-Lampe über einen Gesamtzeitraum von 1 min beträgt 2074 kg/cm<sup>2</sup>.

#### Beispiel 4

Im Beispiel 3 wird das Verdünnungsmonomere durch die gleiche Menge 2-Äthylhexylacrylat ersetzt. Die gemessene Festigkeit nach einminütigem Belichten mit der Spectroline-B-100-Lampe beträgt 2250 kg/cm<sup>2</sup>. Im allgemeinen sind die Acrylatmonomeren reaktiver als die Methacrylat- und Dimethacrylatmonomeren.

#### Beispiel 5

|  | Gew.-% |
|--|--------|
| Bis-GMA-Harz (mit Einschluß von 200 ppm MEHQ)      | 18     |
| Methylmethacrylat (mit Einschluß von 100 ppm MEHQ) | 3      |
| Benzophenon  | 0,4    |
| Triäthylamin                                       | 0,4    |
| Bariumaluminumsilicat                              | 23     |
| Lithiumaluminumsilicat                             | 55,2   |

Nach 4-minütigem Belichten mit der Spectroline-B-100-Lampe wurde keine Härtung dieses Gemisches festgestellt.

809821/0840

Beispiel 6

Beispiel 5 wurde mit Benzil anstelle von Benzophenon wiederholt. Wie üblich, wurde das Mischprodukt in eine Form mit 1,27 cm eingepackt und über eine Gesamtzeitspanne von 1 min der Spectroline-B-100-Lampe ausgesetzt. Die Festigkeit des polymerisierten Materials beträgt 2320 kg/cm<sup>2</sup>.

Beispiel 7

Beispiel 5 wurde mit Diphenyltriketon C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> anstelle von Benzophenon wiederholt. Nach einminütigem Belichten mit der Spectroline-B-100-Lampe beträgt die Festigkeit nur 520 kg/cm<sup>2</sup>.

Beispiel 8

|  | Gew.-% |
|--|--------|
| Bis-GMA-Harz (mit Einschluß von 200 ppm MEHQ)      | 18     |
| Methylmethacrylat (mit Einschluß von 100 ppm MEHQ) | 3      |
| 4,4'-Oxydibenzil                                   | 0,05   |
| Tetraäthyläthyldiamin                              | 0,09   |
| Bariumaluminumsilicat                              | 23     |
| Lithiumaluminumsilicat                             | 55,86  |

In diesem Beispiel wird ein Diamin verwendet. Die Festigkeit des polymerisierten Materials nach Belichten mit der Spectroline-Lampe über einen Gesamtzeitraum von 1 min beträgt 2109 kg/cm<sup>2</sup>.

- 15 -

18

Beispiel 9

|   | Gew.-% |
|---|--------|
| Bis-GMA-Harz (mit Einschluß von 200 ppm MEHQ)         | 18     |
| Methylmethacrylat (mit Einschluß von 100 ppm<br>MEHQ) | 3      |
| 4,4'-Oxydibenzil                                      | 0,2    |
| Diisopropylamin                                       | 0,2    |
| Bariumaluminumsilicat                                 | 23     |
| Lithiumaluminumsilicat                                | 55,6   |

In diesem Falle wird ein sekundäres Amin verwendet. Nach dem Vermischen wird das Mischprodukt in eine wie oben beschriebene Teflon-Form mit den Abmessungen 12,5 mm x 6 mm eingepackt. Die mit Mylar bedeckten Enden werden jeweils 15 sec lang mit der Spectroline-B-100-Lampe belichtet. Als die Form geöffnet wurde, war die Probe in der Mitte gebrochen, was darauf hinwies, daß die Reaktion langsam war. Daher wurden die mit Mylar bedeckten Enden jeweils 30 sec lang belichtet. Nach dem Öffnen der Form, ohne daß die Größe und Gestalt der Probe beschädigt wurde, wurde jede Seite weitere 30 sec lang belichtet. Die Gesamtbelichtungszeit betrug daher 2 min. Die Druckfestigkeit bei diesen Bedingungen betrug 1828 kg/cm<sup>2</sup>.

Beispiel 10

Beispiel 9 wurde mit einem primären Amin, nämlich n-Butylamin, wiederholt. Die Festigkeit nach 2-minütigem Belichten mit der Spectroline-B-100-Lampe beträgt 1125 kg/cm<sup>2</sup>. Daraus ergibt sich, daß das tertiäre Amin das am besten geeignete Amin ist.

Beispiel 11

In diesem Beispiel wird eine unterschiedliche Form des Harzes verwendet. Der Glycidyläther von Bisphenol A wird mit Eis-Acrylsäure umgesetzt. Das Reaktionsprodukt, nämlich Bisphenol-A-bis-(3-acrylato-2-hydroxypropyl)-äther, wird zur Herstellung des Mischprodukts verwendet.

|   | Gew.-% |
|---|--------|
| Bisphenol-A-bis-(3-acrylato-2-hydroxypropyl)-äther (mit Einschluß von 100 ppm MEHQ) | 18     |
| 1,6-Hexandioldiacrylat (mit Einschluß von 200 ppm HQ)                               | 3      |
| Benzil  | 0,08   |
| Trihexylamin  | 0,2    |
| Bariumaluminumsilicat   | 23     |
| Lithiumaluminumsilicat  | 55,72  |

Dieses Mischprodukt wurde in der gleichen Weise wie oben untersucht. Nach Belichten mit der Spectroline-B-100-Lampe über einen Gesamtzeitraum von 1 min wurde ein Material mit einer Druck- bzw. Berstfestigkeit von  $2214 \text{ kg/cm}^2$  erhalten.

Beispiel 12

|   | Gew.-% |
|---|--------|
| Bis-GMA-Harz (mit Einschluß von 200 ppm MEHQ)         | 23,9   |
| 1,6-Hexandioldiacrylat (mit Einschluß von 200 ppm HQ) | 3,9    |
| Benzil  | 0,1    |
| Trihexylamin  | 0,26   |
| Siliciumdioxid  | 72,34  |

Die Druckfestigkeit dieses zusammengesetzten Produkts nach Belichten mit der Spectroline-B-100-Lampe über eine Gesamtzeitdauer von 1 min beträgt  $1898 \text{ kg/cm}^2$ .

Nachstehend wird die am besten geeignete Formulierung für ein Dental-Füllmaterial angegeben:

|   | Gew.-% |
|---|--------|
| Bis-GMA-Harz (mit Einschluß von 200 ppm MEHQ)           | 18     |
| 1,6-Hexandioldiacrylat (mit Einschluß von 100 ppm MEHQ) | 2,8    |
| Benzil  | 0,08   |
| Trihexylamin  | 0,2    |
| Bariumaluminumsilicat                                   | 23     |
| Lithiumaluminumsilicat                                  | 55,82  |

2,27 kg des obigen Gemisches wurden unter Verwendung eines mechanischen Rührers hergestellt und auf die oben beschriebene Weise getestet. Es wurde festgestellt, daß das polymerisierte Material nach dem Belichten mit der Spectroline-B-100-Lampe über einen Gesamtzeitraum von 1 min eine Druckfestigkeit von  $2250 \text{ kg/cm}^2$  hatte.

Das nach der besten Methode hergestellte zusammengesetzte Produkt wurde im Dunkeln mehr als 3 Jahre lang bei Raumtemperatur gealtert und erneut getestet. Die Härtungs- und Festigkeitseigenschaften des frischen Materials konnten dupliziert werden. Dies bestätigt die lange Lagerungsbensdauer des Produkts.

Da der Zahnarzt das zusammengesetzte Produkt ohne irgendwelche Zugaben oder Vermischungsmaßnahmen anwenden kann, sind Wiederherstellungen möglich, die im wesentlichen von

- 15 -  
21  
2751057

eingeschlossenen Luftblasen frei sind. Dies eliminiert eine große Menge von mechanischen Defekten und verbessert das Endaussehen der Wiederherstellung, indem eine glattere Feststoffoberfläche erhalten wird. Eine glatte Oberfläche ist gegenüber einer Fleckenbildung sowie einer Bakterienansammlung weniger anfällig und sie gibt ein glatteres Gefühl für die Zunge.

Eine Strahlung mit einer Wellenlänge von 2970 bis 3200 Å kann einen kutanen Sonnenbrand und eine Carinogenese induzieren. Dieses enge Band ist für "phototoxische Reaktionen" verantwortlich. Die Polymerisationsreaktion wurde nach dem Filtern der Strahlung vollständig bis zu 3200 Å wiederholt. Es wurde keine Veränderung der Festigkeit des Polymeren beobachtet.

Durch Zwischensetzen verschiedener optischer Filter zwischen die Lampe und das Material wurde festgestellt, daß die wirksamste Polymerisation mit Licht von 4000 bis 4500 Å, d.h. im sichtbaren Bereich, auftrat.

Der Härtungstest wurde mit einer Wolframhalogenlampe, einer Quelle für sichtbares Licht, hergestellt von General Electric Co., wiederholt. Das Licht wurde auf das Material durch ein 0,15 m langes Faserbündel fokussiert. Es wurde festgestellt, daß das Material mit der Wolframhalogenlampe wirksamer härtete als mit der Quecksilberlampe.

Zusätzlich zu dem zusammengesetzten Wiederherstellungsmaterial führt die vorliegende Erfindung zur Herstellung von einphasigen (im Gegensatz zu den bekannten zweiphasigen Systemen) Loch- und Rißdichtungsmitteln, Bindungsmitteln, Auskleidungsmitteln der Hohlräume und Wiederherstellungs-glasuren, die alle unter der Sammelbezeichnung Beschich-

2751057

- 21 -  
22

tungsmassen zusammengefaßt werden. Alle diese Massen enthalten im wesentlichen ein photopolymerisierbares aromatisches Harz, wie Bis-GMA, ein Verdünnungsmonomeres, wie Methacrylat, Dimethacrylat, Acrylat oder Diacrylat, einen Photoinitiator und einen Beschleuniger. Diese Dental-Massen unterscheiden sich dadurch von den obengenannten Wiederherstellungsmaterialien, daß sie keinerlei Füllstoffe enthalten oder verminderter Füllstoffgehalte aufweisen. Diese Massen polymerisieren in der Mundumgebung durch Anwendung einer aktinischen Strahlung.

Das Loch- und Rißdichtungsmittel, das Auskleidungsmittel für Hohlräume, das Glasurmaterial oder das Bindemittel enthalten im allgemeinen 70 bis 80 Gew.-% Bis-GMA-Harz, 30 bis 20% Methylmethacrylat, inhibiert mit 100 ppm MEHQ, 0,01 bis 1% Photoinitiator und 0,01 bis 1% Beschleuniger.

Die beste Formulierung ist:

|  |          |
|--|----------|
| Bis-GMA-Harz (inhibiert mit 200 ppm MEHQ)      | 75 Teile |
| Methylmethacrylat (inhibiert mit 100 ppm MEHQ) | 25 Teile |
| Benzil   | 0,5 Teil |
| Trihexylamin                                   | 0,5 Teil |

Dieses ungefüllte Gemisch kann als Loch- und Rißdichtungsmittel, Bindemittel, Auskleidungsmittel für Hohlräume und Wiederherstellungs-Emailmaterial verwendet werden. Obgleich jedes beliebige andere Methacrylat, Acrylat, Dimethacrylat, Diacrylat oder Triacrylat als Verdünnungsmonomeres für die obige Zubereitung verwendet werden kann, hat diejenige Zubereitung mit Methylmethacrylat die beste Eigenschaft als Dünnfilm. Die Menge von Methylmethacrylat konnte variiert werden, um die Viskosität des Gemisches einzustellen. Dieses

Einkomponenten-Dichtungssystem hat in luftdichten und lichtbeständigen Flaschen eine Lagerungsbeständigkeit von 1 Jahr.

Die Formeln können variiert werden, wobei eine Erhöhung der Menge des Verdünnungsmittels die Viskosität vermindert. Eine Erhöhung der Füllstoffmenge erhöht zwar die Festigkeit, verdickt jedoch die Paste. Die Festigkeit wird auch durch Erhöhung der Benzilmenge gesteigert. Es sollte jedoch zu viel Benzil vermieden werden, da es eine gelbe Farbe ergibt und eine Polymerisation bewirken kann, wenn das Material einfallendem Licht ausgesetzt wird. Die beschriebene Initiator- und Beschleunigerkombination kann zur Photopolymerisation einer Vielzahl von Monomerharzen verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Dental-Material gibt daher dem Zahnarzt die Möglichkeit, sichtbares Licht wirksam zu verwenden, um das Material zu polymerisieren, wodurch das potentielle Risiko der Verwendung von Ultraviolettlicht (vgl. Journal of American Dental Association, Band 92, April 1976) vermieden wird.

21